

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/92149 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01B 15/013** (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03584

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. März 2001 (29.03.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CR, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
100 26 363.1 27. Mai 2000 (27.05.2000) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OETER, Dietmar [DE/DE]; Reinheimer Strasse 23A, 64846 Gross-Zimmen (DE). DUSEMUND, Claus [DE/SG]; #3-12 Hill Mansion, 10 Holland Hill, Singapore (SG). NEUMANN, Ewald [DE/DE]; Neugasse 91, 64560 Erfelden (DE). FREISSLER, Klaus [DE/DE]; Mühlstrasse 7, 64298 Darmstadt (DE). HOSTALEK, Martin [DE/DE]; Auf der Hardt 54a, 64291 Darmstadt (DE).



WO 01/92149 A1

(54) Title: METHOD FOR THE PURIFICATION OF HYDROGEN PEROXIDE SOLUTIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFREINIGUNG VON WASSERSTOFFPEROXIDLÖSUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a novel chromatographic method for the purification of hydrogen peroxide solutions, which gives highly pure solutions which may be used in semiconductor technology, under the latest stringent purity conditions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein neues chromatographisches Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen, wodurch hochreine Lösungen erhalten werden, die in der Halbleitertechnik unter den derzeit hohen Reinheitsanforderungen einsetzbar sind.

Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen, wodurch hochreine Lösungen erhalten werden, die in der Halbleitertechnik unter den derzeit hohen Reinheitsanforderungen einsetzbar sind.

Bei der Herstellung von hochintegrierten elektrischen Schaltungen werden an die verwendeten Chemikalien höchste Reinheitsanforderungen gestellt. Tolerierte die Herstellung von 1 Megabit-Chips noch eine Chemikalien Qualität mit Verunreinigungen im niederen ppm-Bereich, so erfordert die Herstellung von 4- bis 16-Megabit-Chips Chemikalien Qualitäten mit maximalen Verunreinigungen im Bereich von kleiner 10 ppb.

Eine der Schlüsselchemikalien bei der Chipherstellung, die diese Reinheitsanforderungen erfüllen muß, ist das Wasserstoffperoxid. Da letzteres fast ausschließlich nach dem Anthrachinonverfahren hergestellt wird und gewöhnlich durch Rektifikation in Kolonnen aus Aluminium oder Edelstahl gereinigt und aufkonzentriert wird, weist es die geforderte Reinheit nicht auf. Durch den Kontakt mit den Anlagenteilen ist das Destillat besonders mit Aluminium, oder auch anderen Metallen verunreinigt. Daneben enthält es prozeßbedingte Reste an organischen Kohlenstoffverbindungen („organisches C“) wie Lösungsmittel (Alkohole, Ketone, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Säuren) und von Anthrachinonabkömmlingen. Das Wasserstoffperoxid muß daher für die Verwendung in der Mikroelektronik einer wirksamen Nachbehandlung zur Verminderung des Kationen-, des Anionen- sowie des Kohlenstoffgehalts bis zum erforderlichen Reinheitsgrad unterworfen werden.

Durch eine alleinige Reinigung von Wasserstoffperoxidlösungen durch Destillation wird die erforderliche Reinheit in Bezug auf metallische Verun-

reinigungen und Kohlenstoff nicht erreicht. Beispielsweise sind in den Lösungen leichtflüchtige oder wasserdampfflüchtige organische Kohlenstoffverbindungen aus dem Anthrachinonverfahren enthalten, die durch Destillation nicht in einfacher Weise abgetrennt werden können. Der Gehalt an
5 gelöstem organischen Kohlenstoff im Wasserstoffperoxid kann bei Werten bis zu 150 mg/l liegen. Metallionen und Kohlenstoffverunreinigungen im Wasserstoffperoxid wirken sich aber besonders störend bei der Herstellung von Mikrochips aus, wobei sich diese Verunreinigungen um so kritischer auswirken, je höher integriert die herzustellenden Chips sein sollen. Es hat
10 daher im Stand der Technik nicht an Versuchen gefehlt, die Verunreinigungen durch Nachbehandlung mit Kationen- und/oder Anionenaustauschern aus dem Wasserstoffperoxid zu entfernen.

Als ionenaustauschende Materialien werden hierfür zur Entfernung von
15 Kationen kernsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoff-Kationenaustauscherharze und zur Entfernung von Anionen tertäre Aminobzw. Ammoniumgruppen oder Pyridinringe enthaltende aromatische Kohlenwasserstoff-Anionenaustauscherharze vorgeschlagen. Durch die in diesen Ionenaustauscherharzen enthaltenen funktionellen Gruppen sind die Ionenaustauscherharze vielfach so oxidationsempfindlich, daß bei der Reinigung von Wasserstoffperoxid mit diesen Ionenaustauscherharzen bei relativ niedrigen Temperaturen von etwa 0°C und mit besonderen Vorsichtsmaßnahmen gearbeitet werden muß.

Um das Problem der Reaktion mit oxidationsempfindlichen Gruppen zu
25 umgehen, wird in US-A-5 268 160 eine Aufreinigung mit nichtionischen organischen hydrophoben Adsorberharzen auf Basis vernetzter Polystyrolharze vorgeschlagen. Es werden jedoch lediglich Wasserstoffperoxidlösungen erhalten, die ein Vielfaches der tolerierten Verunreinigungen enthalten und daher nach heutigen Maßstäben nicht zur Verwendung in der
30 Chip-Herstellung geeignet sind.

Die hohe Oxidationsempfindlichkeit der Ionenaustauscherharze ist darauf zurückzuführen, daß Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Schwermetallen wie z. B. Fe oder Cu etc. gefährliche Hydroxylradikale bilden kann, die das Kohlenstoffgerüst des Ionenaustauschers oxidativ angreifen und mit 5 diesen leicht zersetzbaren Epoxide bzw. Hydroperoxyde bilden können. Die gebildeten Epoxide bzw. Hydroperoxyde können sich nicht nur explosionsartig, sondern unter Umständen sogar detonationsartig zersetzen. Der Einsatz von Kationenaustauschern bzw. Anionenaustauschern zur Reinigung von Wasserstoffperoxidlösungen ist somit problematisch und bedarf besonderer Sorgfalt.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden in EP-A1-0 502 466 und DE-A1-38 22 348 A1 Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen beschrieben, nach denen aus entsprechenden Lösungen nach einer destillativen Aufreinigung enthaltene Metallionen durch chelatisierende Mittel und durch nicht ionenaustauschende polymere Adsorbenzien auf Basis von Styroldivinylbenzolcopolymerisaten abgetrennt werden. Dieses Verfahren ist jedoch mit dem Nachteil behaftet, daß zu einer vorgereinigten Lösung erneut unerwünschte Chemikalien zugesetzt werden müssen, die anschließend wieder abgetrennt werden müssen.

Aus DE-A1- 42 14 075 ist ein Verfahren bekannt, worin die zu reinigenden Wasserstoffperoxidlösungen mit einem Anionenaustauscher und einem nichtionischen Adsorberharz behandelt werden, um organische Verunreinigungen abzutrennen. Hierbei werden die zu reinigenden Wasserstoffperoxidlösungen mit einem kationischen Harz in der sauren Form und anschließend mit einem mittelstarken anionischen Harz in der basischen Form bei 0 °C behandelt. Es folgt eine Behandlung mit einem Adsorberharz mit einer makroretikulären Struktur, also mit einem nichtionischen Harz. Es hat sich gezeigt, daß Wasserstoffperoxidlösungen, welche in dieser Weise behandelt worden sind, den heutigen Anforderungen der Halbleiterindustrie nicht

mehr genügen, da die Konzentration der weiterhin in den Lösungen enthaltenen organischen Verunreinigungen zu hoch liegt.

Aus US-A-4 879 048 ist wiederum ein Verfahren zur Aufreinigung von
5 Wasserstoffperoxidlösungen durch Umkehrsmose bekannt. Probleme bereitet jedoch die Lebensdauer der semipermeablen Membran. Auch werden die heutige Reinheitsanforderungen nicht erfüllt.

Es bestand daher die Aufgabe, ein einfach durchführbares Verfahren zur
10 Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen zur Verfügung zu stellen,
wodurch die Konzentration an organischen Verunreinigungen (TOC) auf weniger als 5 ppm gesenkt werden kann und gleichzeitig störende Metallionen abgetrennt werden können.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren
15 zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen, indem die zu reinigenden Wasserstoffperoxidlösungen, welche Konzentrationen im Bereich von 5 – 59 % aufweisen,

- a) mit einem Anionenaustauscherharz,
- b) mit einem nichtionischen Adsorberharz in Form
20 eines hydrophoben aromatischen, vernetzten Polymers mit makroporöser Struktur, und
- c) mit einem neutralen Adsorberharz aus der Gruppe der Styrol-Divinylbenzolharze mit hoch makroporöser Struktur, wobei letztere durch eine Pyrolysebehandlung des Harzes entstanden ist,
25 behandelt werden, mit der Maßgabe, daß die Behandlung mit den Adsorber- bzw. Austauscherharzen in beliebiger Reihenfolge durchführbar ist, jedoch unter der Bedingung, daß die Behandlung mit dem neutralen Adsorberharz in der letzten Stufe erfolgt..

Erfindungsgemäß kann als Anionenaustauscherharz ein Harz ausgewählt
30 aus der Gruppe stark oder schwach basischer Styrol-Divinylbenzolharze

mit quartären Ammoniumgruppen als funktionelle Gruppen und stark oder schwach basischer Styrol-Divinylbenzolharze mit tertiären Aminogruppen als funktionelle Gruppen verwendet werden.

5 Gemäß der Erfindung werden als nichtionisches Adsorberharz aromatische vernetzte Polymere mit makroporöser Struktur, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Styrol-Divinylbenzolharze mit makroporöser Struktur und großer Oberfläche verwendet.

10 In einer weiteren Reinigungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als neutrales Adsorberharz ein Harz ausgewählt aus der Gruppe der Styrol-Divinylbenzolharze mit hoch makroporöser Struktur und moderater Oberfläche verwendet.

15 Zur Durchführung des Verfahrens wird erfindungsgemäß die zu behandelnde Wasserstoffperoxidlösung mit einer Flußdichte von 0,2 l/h cm² bis 1,0 l/h cm², insbesondere 0,5 bis 0,7 l/h cm² über hintereinandergeschaltete Chromatographiesäulen, bzw. Kolonnen geführt.

20 Erfolgt die Aufreinigung in hintereinandergeschalteten Fließbetten, so ist eine Verweilzeit im Bereich von 0,008 bis 20,0 min vorteilhaft.

25 Die Aufreinigung dieser Wasserstoffperoxidlösungen wird bei Temperaturen von 15 bis 25 °C, vorzugsweise bei 20°C, durchgeführt.

Besonders vorteilhaft und wirtschaftlich gestaltet sich das Verfahren unter kontinuierlichen Bedingungen. Es kann aber auch im Batch-Betrieb durchgeführt werden.

30 Die Lösung der Aufgabe kann erfindungsgemäß auch durch ein entsprechendes Verfahren erfolgen, indem die zu reinigende Wasserstoffperoxidlösung in hintereinandergeschaltete Fließbetten, welche voneinander getrennt

- a) ein Anionenaustauscherharz,
- b) ein nichtionisches Adsorberharz und
- c) ein neutrales Adsorberharz

enthalten

5 mit einer Verweilzeit von 0,0008 bis 20,0 min geführt wird, wobei die aufzu-reinigende Wasserstoffperoxidlösung jeweils durch Filtration von den Aus-tauscher- bzw. Adsorberharzen abgetrennt wird.

Erfindungsgemäß ist die Aufreinigung in hintereinandergeschalteten Fließ-betten bei Temperaturen von 0 bis 20 °C, insbesondere bei 0 bis 10°C 10 durchführbar und kann sowohl im Batchbetrieb als auch kontinuierlich er-folgen. Wie bei der Aufreinigung an Säulen können 5- bis 59-%ige Was-serstoffperoxidlösungen im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wer-den.

15 Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Wasserstoffperoxidlö-sungen sind destillativ vorgereinigte Lösungen, die als Verunreinigungen nur noch sehr geringe Mengen an ionischen anorganischen Verunreini-gungen, wie beispielsweise Metallkationen Al, Fe, Zn usw. bzw. Anionen, wie NO_3^- , PO_4^{2-} usw., und herstellungsbedingte organische Verunreinigu-20 gen enthalten.

Durch Versuche wurde nun gefunden, daß aus entsprechenden 5 bis 59-%igen Wasserstoffperoxidlösungen durch aufeinanderfolgende chroma-tographische Behandlung mit Anionenaustauscherharzen, nicht-ionischen 25 Adsorberharzen und neutralen Adsorberharzen bis zu 95% der enthaltenen unerwünschten organischen Verunreinigungen unproblematisch entfernt werden können. Beispielsweise läßt sich der TOC-Gehalt einer 50-%igen Wasserstoffperoxidlösung durch das erfindungsgemäße Verfahren von 40 ppm auf weniger als 5 ppm senken, so daß die erhaltene Lösung eine 30 Reinheit aufweist, die zur Anwendung in der Halbleiterindustrie unter den derzeitigen Anforderungen zwingend notwendig ist.

Es hat sich gezeigt, daß die Reduktion des TOC-Gehalts erst durch die Behandlung mit den drei oben genannten unterschiedlichen Harzen in der gewünschten Weise erfolgt. Eine Abreicherung der Lösungen allein durch Behandlung mit den erfundungsgemäßen neutralen Adsorberharzen führt in
5 einem im technischen Maßstab durchzuführenden Verfahren nicht zu der erforderlichen Aufreinigung, da die Aufnahmekapazität dieser Harze für organische Bestandteile begrenzt ist und eine entsprechende Aufreinigung nicht ökonomisch durchführbar wäre. Eine Kombination, bestehend aus einer Aufreinigung mittels eines vorzugsweise stark basischen Anionenaus-
10 tauschharzes, eines nitionischen Adsorberharzes und eines speziellen neutralen Adsorberharzes dagegen führt zu einem hervorragenden Aufreinigungsergebnis.

Gegebenenfalls durch Destillation vorgereinigte Wasserstoffperoxidlösungen lassen sich sowohl durch einen aufeinanderfolgenden Kontakt mit dem Austauscherharz und den verschiedenen Adsorberharzen durch Vermischen in getrennten Fließbetten, bevorzugt aber durch Kontakt mit den entsprechenden Harzen in gefüllten Säulen aufreinigen. Die Fließgeschwindigkeit der Wasserstoffperoxidlösungen ist so einzustellen, daß der Gehalt an Kohlenstoff, sowie der ionogenen Verunreinigungen im Eluat die maximal tolerierbare Menge nicht überschreitet. Zweckmäßigerweise werden die Flußdichten von 0,2 bis 1,0 l/h cm², insbesondere von 0,5 bis 0,7 l/h cm² eingestellt.
15
20

Das aus der Adsorptionssäule ablaufende gereinigte Wasserstoffperoxid wird in einem geeigneten Behälter aufgefangen. Wird die Aufreinigung in geeigneten Fließbetten durchgeführt, wird die Wasserstoffperoxidlösung durch Filtration abgetrennt und in einem geeigneten Behälter gesammelt. Hier ist jedoch die Verweilzeit so einzustellen, daß zwar eine Adsorption nicht erwünschter Verunreinigungen erfolgt, jedoch Reaktionen mit den Harzen unterbleiben. Es wurde gefunden, daß unter geeigneten Bedingun-
25
30

gen, d. h. bei einer Temperatur von 0 bis 20 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 5 °C, bei Normaldruck und einer Verweilzeit der Wasserstoffperoxidlösungen zwischen 0,008 und 20,0 min gute Aufreinigungsergebnisse erhalten werden, gleichzeitig aber keine Reaktion mit den Austauscherharzen
5 anhand von Veränderungen im Sauerstoffgehalt der Wasserstoffperoxidlösungen bzw. anhand von Erwärmung festzustellen ist.

Die Reihenfolge der hintereinandergeschalteten Behandlung mit unterschiedlichen Harzen ist an sich beliebig. Besonders gute Ergebnisse werden aufgrund der Aufnahmekapazitäten erzielt, wenn das neutrale Adsorberharz in der letzten Aufreinigungsstufe eingesetzt wird. Ganz besonders gute Ergebnisse werden jedoch erzielt, wenn die Reihenfolge Anionenaustauscherharz, nicht ionisches Adsorberharz und anschließend neutrales Adsorberharz eingehalten wird. Diese Reihenfolge ist besonders deshalb von Bedeutung, da die Adsorptionskapazität des neutralen Adsorbens der limitierende Faktor des Verfahrens wäre und eine aufwendige Optimierung der Volumenströme in den verschiedenen Aufreinigungsstufen und das Verhältnis der Säulenvolumen zueinander notwendig wäre. Werden die Säulen jedoch in der bevorzugten Weise hintereinander geschaltet, erübrigt sich dieser Aufwand. Insbesondere, wenn die Behandlung mit neutralem Adsorberharz an letzter Stelle erfolgt, ist dieser Verfahrensparameter unproblematisch.
10
15
20

Als stark basische Anionenaustauscherharze sind solche auf Basis Styrol/Divinylbenzol einsetzbar. Im Handel erhältlich ist beispielsweise ein entsprechendes Harz unter dem Warenzeichennamen Amberlyst A-26® (Hersteller Rohm & Haas). Aktive Gruppen dieses Harzes sind $-N(CH_3)_2Cl$. Weitere Harze mit den gleichen aktiven Gruppen sind Amberlyst A-15®, Amberlyst A-21®, und Amberlyst A-27®. Geeignete Harze sind auch Amberjet® 4200 Cl, Amberjet® 4400 Cl, Amberlite® IRA 402 Cl, Amberlite® IRA 30 404 Cl, Amberlite® IRA 900 Cl, Amberlite® IRA 904 Cl, Amberlite® IRA 400

Cl, Amberlite® IRA 410 Cl, Amberlite® IRA 420 Cl, Amberlite® IRA 440 Cl, Amberlite® IRA 458 und Amberlite® I6766. Ebenfalls geeignet sind auch die unter dem Warenzeichennamen Amberlite® verkauften schwach basischen Anionenaustauscherharze IRA-35, IRA-93, IRA-94 und IRA-68. Einsetzbar sind auch die unter den Bezeichnungen Dowex, Diaion Type I und Type II, sowie Duolite im Handel erhältlichen Anionenaustauscherharze, die sowohl stark als auch schwach basisch sein können

Obwohl nach herrschender Meinung die funktionellen Gruppen der genannten Anionenaustauscher durch Wasserstoffperoxydilösungen oxidativ angegriffen werden, wurde durch Versuche gefunden, daß dieses durch die Einstellung geeigneter Betriebsparameter völlig oder nahezu ganz fast unterbunden werden kann. Abhängig von der zu behandelnden Lösung kann dieses durch die Einstellung eines hohen Volumenstroms und/oder durch entsprechende Kühlung erfolgen. Falls erforderlich, wird das Verfahren unter Kühlung auf bis zu 0 °C durchgeführt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß dieses üblicherweise nur notwendig wird, wenn höher prozentige Lösungen aufgereinigt werden müssen. Bei der Aufreinigung von Lösungen im unteren Konzentrationsbereich erübrigts sich dieses, da einerseits durch Einstellung eines geeigneten Volumenstroms Reaktionen sehr gering gehalten, bzw. vermieden werden können, und andererseits lokale Temperaturänderungen unterbunden werden können.

Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare nichtionische Adsorberharze sind solche auf Basis Styrol/Divinylbenzol mit makroporöser Struktur und großer aromatischer Oberfläche. Entsprechende Harze sind frei von auswaschbaren Bestandteilen, wie z. B. Monomere oder Polymerisationshilfen. Diese Adsorbentien besitzen keine ionischen funktionellen Gruppen und sind somit vollständig nichtionische hydrophobe Polymere, deren adsorptive Eigenschaften ausschließlich auf der makroporösen Struktur, dem weiten Bereich der Porengrößen, der ungewöhnlich hohen Oberfläche und der

aromatischen Natur dieser Oberfläche beruhen. Diese Adsorbentien unterscheiden sich damit eindeutig von Kationen- und Anionenaustauschern, die an sich aufgrund ihrer an der Oberfläche vorhandenen funktionellen Gruppen sehr oxidationsempfindlich sind. Nichtionische Adsorberharze adsorbieren und setzen ionische Spezies frei durch hydrophobe und polare Wechselwirkungen, d. h. sie haben eine hohe Affinität zu hydrophoben organischen Stoffen, jedoch nur eine geringe zu hydrophilen Stoffen wie Wasser oder Wasserstoffperoxid.

Im Handel werden beispielsweise entsprechende Harze vertrieben unter den Namen Amberlite XAD-4®, ein hydrophobes polyaromatisches Harz, Amberlite XAD-2® und Amberlite XAD-16®, ebenfalls ein hydrophobes polyaromatisches Harz, die moderat polaren Acrylharze Diaion HP2MG® und Diaion HP2MG® sowie Diaion HP22SS®, letzteres stellt eine feinteilige Version der Spezifikation HP20 dar. Diese Adsorberharze weisen kontinuierliche Polymerphasen und besonders regelmäßige Poren auf. Sie sind stabil in pH-Wert Bereichen von 0 - 14, sowie gegenüber Temperaturen von bis zu 250 °C. Unter Verfahrensbedingungen sind diese Harze sowohl bei Umgebungstemperaturen, d. h. bei Temperaturen von 20 bis 30 °C, aktiv. Sie sind aber auch bei tieferen Temperaturen, wie z. B. 0°C und tiefer, einsetzbar.

Durch die aufeinander folgende Behandlung mit einem basischen Anionenaustauscherharz und einem nicht-ionischen Adsorberharz ist eine fast vollständige Abtrennung polarer und gegebenenfalls ionischer Verunreinigungen aus Wasserstoffperoxidlösungen bei größtmöglicher Schonung der eingesetzten Harze möglich.

Geeignete neutrale Adsorberharze sind z. B. solche auf der Basis carbonierter Styrol/Divinylbenzol-Harze mit hoch makroporöser Struktur und moderater Oberfläche. Im Handel sind solche Harze beispielsweise erhältlich unter dem Warenzeichennamen Amborsorb®. Im erfundungsgemäßen

Verfahren sind Ambersorb®563, Ambersorb®564., Ambersorb®572, Ambersorb®575, Ambersorb®600, Ambersorb®1500. Bei diesen unterschiedlichen Spezifikationen handelt es sich um carbonisierte Adsorbentien, hergestellt aus hoch sulfoniertem, makroporösem Styrol/Divinylbenzol-

5 Ionenaustauscherharz, welches in einem speziellen Verfahren pyrolysiert worden ist. Entsprechende Adsorber weisen aufgrund ihres Herstellungsverfahrens eine gleichmäßige Porosität, gleichbleibende hydrophobe Eigenschaften und hervorragende mechanische Stabilitäten auf.

10 Versuche haben gezeigt, daß nur die Kombination der Reinigungsstufen mit den beschriebenen Behandlung mit neutralen Adsorberharzen in der letzten Stufe mit jeweils einer Behandlung mit Anionenaustauscherharzen und einer mit nichtionischen Adsorberharzen dazu geeignet ist, den Gehalt an organischen Verunreinigungen (TOC) in Wasserstoffperoxidlösungen auf Werte zu senken, die die hohen Qualitätsanforderungen der Halbleiterindustrie erfüllen, d. h. auf TOC-Werte <5 ppm, besser <1 ppm, zu senken.

15 In diesem Zusammenhang wurde auch gefunden, daß gerade die besonderen Eigenschaften der neutralen Adsorberharze für die Senkung des Gehalts an organischen Verunreinigungen verantwortlich sind.

20 Am Beispiel des nichtionischen Adsorberharzes Amberlite XAD-4 und dem neutralen Adsorberharz Ambersorb 563 soll in der folgenden Tabelle der Unterschied zwischen nichtionischen und neutralen Adsorberharzen exemplarisch verdeutlicht werden:

25

Tabelle 1:

	Bezeichnung	nichtionisches Adsorberharz	spez. Neutrales Adsorberharz
30	Beispiel	Amberlite XAD 4	Ambersorb 563
	Matrix	Styrol-DVB	Styrol-DVB;

		Nachbehandelt durch Pyrolyse
Oberfläche m ² /g	750	550
Porosität g/ml	0,5	0,6
Verhältnis Mikroporen/ Makroporen	>1	1

5

10

Spezielle neutrale Adsorberharze, welche in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar sind, weises damit folgende Produkteigenschaften auf, wodurch sie sich von den herkömmlichen nichtionischen Adsorberharzen wie folgt unterscheiden:

15

- hohe Makroporosität, wobei das Verhältnis Mikroporen zu Makroporen einen Wert von bis zu 1 annehmen kann, die Porosität >0,55 g/ml bei einem Oberfläche/Gewichtseinheit-Verhältnis kleiner als 600 m²/g ist
- exzellente mechanische Stabilität und chemische Resistenz
- durch den höheren Anteil an Makroporen ist das Adsorberharz zugänglicher (wirksamer) für höher molekulare organische Komponenten

20

Vor der Verwendung der Austauscher- und Adsorberharze im erfindungsgemäßen Verfahren ist es empfehlenswert die Harze, mit dem Fachmann für diesen Zweck bekannten, geeigneten, reinen Lösungsmitteln von herstellungsbedingten Verunreinigungen zu befreien, da solche Verunreinigungen gegebenenfalls Wasserstoffperoxid zersetzen könnten. Zur Vorwäschung nicht-ionischer Adsorberharze können beispielsweise niedere Alkohole, vorzugsweise Methanol, verwendet werden. Erfindungsgemäß einsetzbare Anionenaustauscherharze können beispielsweise mit 2-Propanol und anschließend Reinstwasser vorgewaschen werden, die neutralen Adsorberharze wiederum mit Wasserdampf und anschließend Reinstwasser vorgewaschen werden.

25

30

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Batchbetrieb durchführbar, wobei jeweils nach Aufreinigung einer bestimmten Menge Wasserstoffperoxidlösung eine Regeneration der verwendeten Austauscher- und Adsorberharze erfolgt. Es ist aber auch möglich das Verfahren kontinuierlich durchzuführen, indem beispielsweise parallel zu den aktuell benutzten Säulen Säulen gleicher Beladung vorhanden sind, auf die bei Sättigung mit abzutrennenden Verunreinigungen durch Umleiten des Volumenstroms umgeschaltet werden kann.

Auf diese Weise kann jede Säule individuell regeneriert werden, der Volumenstrom muß nicht unterbrochen werden, und es entstehen keine Leerlaufzeiten. Der limitierende Faktor ist nicht mehr die Adsorptionskapazität der eingesetzten Harze.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind folgende in Tabelle 1 gegebene Kombinationen von Anionenaustauscherharz und Adsorberharzen gut geeignet. Die aufgeführten Kombinationen werden beispielhaft gegeben und sind nicht als limitierend für die vorliegende Erfindung anzusehen.

Tabelle 2:

Verfahren	Stufe 1 Anionenaustauscherharz	Stufe 2 nichtionisches Adsorberharz	Stufe 3 neutrales Ad- sorberharz
Typenbezeichnung Rohm & Haas	Amberlyst®A-26	Amberlite®XAD-2	Ambersorb®563
	Amberlyst®A-27	Amberlite®XAD-4	Ambersorb®564
	Amberjet®4200Cl	Amberlite®XAD-16	Ambersorb®572

5

	Amberjet®4400Cl		Ambersorb®575
	Amberlite®IRA402Cl		Ambersorb®600
	Amberlite®IRA404Cl		Ambersorb®1500

10

15

25

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt an sich unter und nach dem Fachmann bekannten Bedingungen und Methoden. Gute Aufreinigungsergebnisse werden erzielt mit Kolonnen, die ein Verhältnis von Säulenhöhe zu Säulendurchmesser zwischen 7,5 :1 bis 2,5 :1, bevorzugt zwischen 6 : 1 bis 4 : 1, insbesondere bevorzugt von 5:1 aufweisen, die pro Stunde von der 3 bis 5-fachen Menge des Bettvolumens Wasserstoffperoxidlösung durchströmt werden. Durchführbar ist das Verfahren aber auch in Säulen, welche Höhen von 10 bis 200 cm bei Durchmessern von 1 bis 2 cm aufweisen. Zur Aufreinigung größerer Mengen sind jedoch Kolonnen mit Höhen von 2,5 bis 4m besonderes geeignet, deren Durchmesser zwischen 0,50 bis 0,8 m liegen.

20

Wichtig für den Erfolg des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens ist, daß alle während der Reinigung eingesetzten Geräte und Behälter aus geeigneten Materialien bestehen, damit das hochreine Wasserstoffperoxid nicht durch z. B. Metallionen usw. aus den Behältern und Rohrleitungen nachträglich wieder verunreinigt wird. Als geeignete Materialien haben sich insbesondere Borsilikatglas, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid und Hochdruckpolyethylen erwiesen.

30

Durch die vorliegende Erfindung wird ein besonders einfaches und vorteilhaftes Verfahren zu Reinigung von Wasserstoffperoxid für Anwendungen in der Mikroelektronik bereitgestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß es gelingt bereits sehr geringe Gehalte an organischen Verunreinigungen in Wasserstoffperoxidlösun-

gen sehr effektiv zu senken und darüber hinaus auch besonders störende Kationen, wie Na, K, Mg, Al, Ca, Fe, Zn, Cu fast völlig zu entfernen.

5 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgereinigten Wasserstoffperoxidlösungen weisen erhöhte Stabilitäten auf und entsprechen den heutigen Reinheitsanforderungen für die Herstellung hochintegrierter Chips.

10 Mit der hiermit gegebenen Beschreibung der Erfindung ist es dem Fachmann ohne weiteres möglich hochreine Wasserstoffperoxidlösungen herzustellen, die die hohen Anforderungen zur Verwendung in den heutigen Chipherstellungsmethoden erfüllen. Die im folgenden gegebenen Beispiele sollen zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung dienen, sind aber nicht dazu geeignet, die Erfindung auf diese zu beschränken.

15

20

25

30

Durchführungsbeispiele, Methoden und Ergebnisse:

5 Zur Demonstration der Effizienz des erfindungsgemäßen Verfahrens wurden in den nachfolgenden Beispielen folgende wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen und Austauscher- und Adsorptionsharze eingesetzt sowie folgende Analysenmethoden verwendet:

Wasserstoffperoxidlösungen:

Herkunft: Merck KGaA, Anthrachinonverfahren („Autoxidationsverfahren“)

10 Charge KD09971042

Konzentration: 50% ± 1%, bzw. 30% ± 1%

Menge: 2,5 l

Adsorberharze:

15 Anionenaustauscherharz: Amberlyst® A 26

Nichtionisches Adsorberharz: Amberlite® XAD-4

Neutrales Adsorberharz: Ambersorb® 563

Vorbehandlung: Alle Harze wurden 8 Stunden vor der

20 Verwendung mit Reinstwasser gespült

Analysenmethoden:

TOC-Bestimmung mit Shimadzu TOC 5000 (Meßmethode basiert auf der vollständigen Zersetzung der Probe auf einem Platinkatalysator bei erhöhter Temperatur. Das daraus gebildete Kohlendioxid wird mittels eines Infrarot-Spektrometers summarisch bestimmt.

Kationen und Anionen wurden nicht konkret ermittelt.

Beispiel 1

Flußrate: 1,0 l/h

Flußdichte: 0,3 l/h cm²

Tabelle 3:

5

Stufe Adsorber	TOC [ppm]
Vor 1. Stufe (Referenz H ₂ O ₂ 50 %)	38,0
1. Stufe: Amberlyst® A 26	23,7
2. Stufe: Amberlite® XAD-4	4,7
3. Stufe: Ambersorb® 563	2,4

10

Druck Normaldruck

Temperatur Raumtemperatur

Werkstoff Säule Polyethylen

15

Der Versuch belegt die exzellente mechanische Stabilität und chemische Resistenz der 3. Stufe auch gegenüber höherkonzentrierten Wasserstoff-peroxidlösungen und zeigt, daß die 3.te Stufe nochmals einen wesentlichen Aufreinigungseffekt im Bereich TOC <5 ppm bewirkt.

20

Flußrate: 1,0 l/h

Flußdichte: 0,3 l/h cm²

Tabelle 4:

25

Stufe Adsorber	TOC [ppm]
nach 1. Stufe (Referenz H ₂ O ₂ 30 %)	11,5
nur Amberlite® XAD-4	1,6
nur Ambersorb® 563	1,1
erst Amberlite® XAD-4 , dann Ambersorb® 563	0,4

30

- 18 -

Dieser Versuch zeigt, daß das nichtionische Adsorberharz und das spezielle neutrale Adsorberharz über eine unterschiedliche Selektivität in der Abreicherung höhermolekularer organischer Komponenten verfügen. Nur in
5 der kombinierten Anwendung beider Adsorberharze gelingt es, den Gehalt organischer Komponenten in Wasserstoffperoxidlösungen (TOC) unterhalb von 1 ppm zu senken.

10

15

20

25

30

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Wasserstoffperoxidlösungen, welche Konzentrationen im Bereich von 5 – 59 % aufweisen,
 - a) mit einem Anionenaustauscherharz,
 - b) mit einem nichtionischen Adsorberharz in Form eines hydrophoben aromatischen, vernetzten Polymers mit makroporöser Struktur, und
 - c) mit einem neutralen Adsorberharz aus der Gruppe der Styrol-Divinylbenzolharze mit hoch makroporöser Struktur, wobei letztere durch eine Pyrolysebehandlung des Harzes entstanden ist, behandelt werden, mit der Maßgabe, daß die Behandlung mit den Adsorber- bzw. Austauscherharzen in beliebiger Reihenfolge durchführbar ist, jedoch unter der Bedingung, daß die Behandlung mit dem neutralen Adsorberharz in der letzten Stufe erfolgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Anionenaustauscherharz ein Harz ausgewählt aus der Gruppe schwach oder stark basischer Styrol-Divinylbenzolharze mit quartären Ammoniumgruppen als funktionelle Gruppen und schwach oder stark basischer Styrol-Divinylbenzolharze mit tertiären Aminogruppen als funktionelle Gruppen verwendet wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionisches Adsorberharz ein hydrophobes aromatisches vernetztes Polymer mit makroporöser Struktur, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Styrol-Divinylbenzolharze mit makroporöser Struktur und großer Oberfläche verwendet wird.
4. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde Wasserstoffperoxidlösung mit einer Flüssidichte von

- 20 -

0,2 bis 1,0 l/h cm², insbesondere 0,5 bis 0,7 l/h cm² über hintereinandergeschaltete Kolonnen geführt wird.

- 5 5. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigende Wasserstoffperoxidlösung in hintereinandergeschaltete Fließbetten mit einer Verweilzeit von 0,008 bis 20,0 min geführt wird.
- 10 6. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Temperaturen von 15 bis 25 °C, vorzugsweise bei 20°C, durchgeführt wird.
- 15 7. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich durchgeführt wird.
- 20 8. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet daß es im Batchbetrieb durchgeführt wird.
- 25 9. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 - 3 und 5 dadurch gekennzeichnet, daß es bei Temperaturen von 0 bis 20 °C, insbesondere bei 0 bis 10°C durchgeführt wird.

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 01/03584A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 COIB15/013

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 COIB

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 14 075 A (ERBA CARLO SPA) 10 December 1992 (1992-12-10) cited in the application the whole document ----	1,3
A	EP 0 502 466 A (PEROXID CHEMIE GMBH) 9 September 1992 (1992-09-09) cited in the application Claims ----	1,3
A	US 5 268 160 A (ALBAL RAJENDRA S ET AL) 7 December 1993 (1993-12-07) cited in the application the whole document ----	1,3
A	EP 0 835 842 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 15 April 1998 (1998-04-15) the whole document ----	1
	-/-	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but claimed to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

28 August 2001

Date of mailing of the International search report

04/09/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 01/03584

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 054 109 A (IZUMI MINEO ET AL) 25 April 2000 (2000-04-25) claims; examples -----	1
A	US 3 556 727 A (THIRION PIERRE) 19 January 1971 (1971-01-19) examples 4-6 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. Application No
PC1/EP 01/03584

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4214075	A	10-12-1992	IT	1247960 B	05-01-1995
			ES	2037618 B	01-04-1994
			FR	2677010 A	04-12-1992
EP 0502466	A	09-09-1992	DE	4107244 A	10-09-1992
			AT	128950 T	15-10-1995
			CA	2062435 A	08-09-1992
			DE	59203930 D	16-11-1995
			JP	4325406 A	13-11-1992
			KR	198481 B	15-06-1999
			US	5232680 A	03-08-1993
US 5268160	A	07-12-1993	NONE		
EP 0835842	A	15-04-1998	JP	10114507 A	06-05-1998
			DE	69700427 D	23-09-1999
			DE	69700427 T	23-12-1999
			SG	54565 A	16-11-1998
			TW	416929 B	01-01-2001
			US	5851505 A	22-12-1998
US 6054109	A	25-04-2000	JP	9278418 A	28-10-1997
US 3556727	A	19-01-1971	BE	718778 A	30-01-1969
			CH	509937 A	15-07-1971
			ES	356618 A	01-02-1970
			FR	1539843 A	
			GB	1197655 A	08-07-1970
			NL	6810944 A,B,	04-02-1969
			SE	337008 B	26-07-1971

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter sales Aktienzelchen
PC., -P 01/03584A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 CO1B15/013

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 CO1B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 14 075 A (ERBA CARLO SPA) 10. Dezember 1992 (1992-12-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,3
A	EP 0 502 466 A (PEROXID CHEMIE GMBH) 9. September 1992 (1992-09-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1,3
A	US 5 268 160 A (ALBAL RAJENDRA S ET AL) 7. Dezember 1993 (1993-12-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,3
A	EP 0 835 842 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 15. April 1998 (1998-04-15) das ganze Dokument ---	1
	-/-	

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kriterien von angegebenen Veröffentlichungen :

^a Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist^e älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist*^l Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweckmäßig erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die auf einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgewählte Veröffentlichung)*^o Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,*^p Veröffentlichung, die eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht*^r Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

^t Später Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist^x Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein durch diese Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden*^y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist*^s Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

28. August 2001

04/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patenttafel 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-2016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Poel, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

		Inter tales Aktenzeichen PC / LP 01/03584
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 054 109 A (IZUMI MINEO ET AL) 25. April 2000 (2000-04-25) Ansprüche; Beispiele	1
A	US 3 556 727 A (THIRION PIERRE) 19. Januar 1971 (1971-01-19) Beispiele 4-6	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ink	als Aktenzeichen
PL, 1, P 01/03584	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4214075	A	10-12-1992	IT ES FR	1247960 B 2037618 B 2677010 A	05-01-1995 01-04-1994 04-12-1992
EP 0502466	A	09-09-1992	DE AT CA DE JP KR US	4107244 A 128950 T 2062435 A 59203930 D 4325406 A 198481 B 5232680 A	10-09-1992 15-10-1995 08-09-1992 16-11-1995 13-11-1992 15-06-1999 03-08-1993
US 5268160	A	07-12-1993	KEINE		
EP 0835842	A	15-04-1998	JP DE DE SG TW US	10114507 A 69700427 D 69700427 T 54565 A 416929 B 5851505 A	06-05-1998 23-09-1999 23-12-1999 16-11-1998 01-01-2001 22-12-1998
US 6054109	A	25-04-2000	JP	9278418 A	28-10-1997
US 3556727	A	19-01-1971	BE CH ES FR GB NL SE	718778 A 509937 A 356618 A 1539843 A 1197655 A 6810944 A, B, 337008 B	30-01-1969 15-07-1971 01-02-1970 08-07-1970 04-02-1969 26-07-1971

METHOD FOR THE PURIFICATION OF HYDROGEN PEROXIDE SOLUTIONS

Publication number: WO0192149 (A1)

Publication date: 2001-12-06

Inventor(s): OETER DIETMAR [DE]; DUSEMUND CLAUS [SG]; NEUMANN EWALD [DE]; FREISSLER KLAUS [DE]; HOSTALEK MARTIN [DE]

Applicant(s): MERCK PATENT GMBH [DE]; OETER DIETMAR [DE]; DUSEMUND CLAUS [SG]; NEUMANN EWALD [DE]; FREISSLER KLAUS [DE]; HOSTALEK MARTIN [DE]

Classification:

- **international:** B01D15/00; B01D15/02; B01D15/04; B01D15/08;
B01J20/26; B01J20/281; B01J41/04; B01J41/14;
C01B15/013; B01D15/00; B01D15/02; B01D15/04;
B01D15/08; B01J20/22; B01J20/281; B01J41/00;
C01B15/00; (IPC1-7): C01B15/013

- **European:** B01D15/00; B01J20/26; B01J41/04; B01J41/14;
C01B15/013; C01B15/013D

Application number: WO2001EP03584 20010329

Priority number(s): DE20001026363 20000527

Also published as:

- DE10026363 (A1)
- US2003165420 (A1)
- US6939527 (B2)
- TW574136 (B)
- JP2003535007 (T)

[more >>](#)

Cited documents:

- DE4214075 (A1)
- EP0502466 (A1)
- US5268160 (A)
- EP0835842 (A1)
- US6054109 (A)

[more >>](#)

Abstract of WO 0192149 (A1)

The invention relates to a novel chromatographic method for the purification of hydrogen peroxide solutions, which gives highly pure solutions which may be used in semiconductor technology, under the latest stringent purity conditions.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide